

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-320297

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

G01N 22/04

A61B 5/00

G01N 22/00

(21)Application number : 07-150910

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 24.05.1995

(72)Inventor : HOSHI MASATO

NAITO SATOSHI

MASHITA SATORU

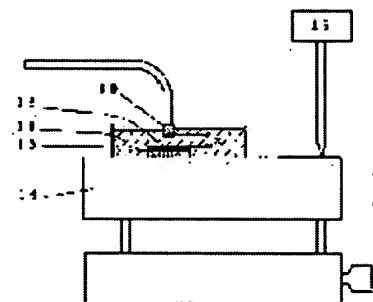
(54) METHOD FOR MEASURING CONCENTRATION DISTRIBUTION OF WATER

(57)Abstract:

PURPOSE: To measure the dielectric constant of a sample by use of a plurality of open type electrodes differed in electric length, and determined the concentration distribution of water in the depth direction of the sample from a specified formula of the obtained measured value of dielectric constant and the electric length of the electrode.

CONSTITUTION: The tip of an electrode 10 is dipped in acetone, a step pulse is used as excitation signal to measure the reflected wave by TDR method. The excitation signal and the measured reflected wave are used to calculate the dielectric spectrum while changing the value of electric length rd, and the electric length at the time the value is consistent with the known dielectric

spectrum of acetone is taken as the rd of the electrode. A glass plate 11 having a fluororesin tape 12 adhered thereto is put in a water bath 13, and the electrode 10 is set in the bath so as to be opposed to the fluororesin tape 12. A Z-stage 14 is vertically moved, whereby the distance X between the electrode 10 and the tape 12 is changed, and the dielectric constant at that time is measured. The expression is established among the electric length rd of the electrode 10, the measured value ϵ_{obs} of dielectric constant, and the dielectric constant



$$\epsilon_{obs}(r_d) = \frac{1}{r_d} \int_0^{r_d} \frac{x}{\int_0^x \frac{dx}{\epsilon(x)}} \exp(-x/r_d) dx$$

BEST AVAILABLE COPY

ϵ ; in a depth. In the expression, $\epsilon(z)$ represents the dielectric constant in a depth (z) from the surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3367279

[Date of registration] 08.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3367279号

(P3367279)

(45) 発行日 平成15年1月14日 (2003.1.14)

(24) 登録日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

G 0 1 N 22/00

G 0 1 N 22/00

F

S

Y

A 6 1 B 5/00

A 6 1 B 5/00

M

G 0 1 N 22/04

G 0 1 N 22/04

Z

請求項の数3 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平7-150910

(22) 出願日

平成7年5月24日 (1995.5.24)

(65) 公開番号

特開平8-320297

(43) 公開日

平成8年12月3日 (1996.12.3)

審査請求日

平成12年9月1日 (2000.9.1)

(73) 特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 星 正人

栃木県塩谷郡氏家町草川68-8

(72) 発明者 内藤 智

栃木県真岡市東郷1491-8

(72) 発明者 真下 悟

神奈川県鎌倉市岡本1241-4 A-608

(74) 代理人 100095588

弁理士 田治米 登 (外1名)

審査官 樋口 宗彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水の濃度分布測定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気長の異なる複数の開放型電極を用いて試料の誘電率を測定する手段、得られた誘電率の測定値と電極の電気長との関係に基づき、試料の深さ方向の水の濃度分布を求める手段を備えた水の濃度分布測定装置。

置。

【請求項2】 誘電率の測定値と電極の電気長とが、次式(1)

【数1】

$$\varepsilon_{\text{obs}}(\gamma d) = \frac{1}{\gamma d} \int_0^\infty \frac{x}{\int_0^x d z / \varepsilon(z)} \exp(-x/\gamma d) dx \quad (1)$$

(式中、 $\varepsilon_{\text{obs}}(\gamma d)$ は電気長 γd の電極を用いて測定される誘電率の測定値を表し、 $\varepsilon(z)$ は表面から z の深さにおける誘電率を表す。) を満たすように、深さ z と誘電率 $\varepsilon(z)$ との関係を求め、深さ方向の水の濃度分布を求める請求項1記載の水の濃度分布測定装置。

【請求項3】 式(1)の逆変換式により深さ方向の水

の濃度分布を求める請求項2記載の水の濃度分布測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、試料の誘電率を測定することにより、その試料中の水の濃度の深さ方向の分布

を求める水の濃度分布測定装置に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、皮膚や食品等のように水を含む試料の性質は、その水分含量に大きく影響される。したがって、これら試料の水分含量の測定は、試料の性質や状態を把握する上で有用であり、また、試料に適用した薬品、化粧品等の性能を評価する上でも有用となる。

【0003】そこで、従来より種々の水分測定方法が提案され、使用されている。例えば、皮膚等の試料表層の水分の測定方法としては、一般に高周波インピーダンス法が用いられている。しかし、高周波インピーダンス法は、試料表層の水の挙動を直接的には観測していないため、試料表層の水分以外に測定値に影響を及ぼす因子が多く、再現性に問題がある。また、高周波インピーダンス法により得られる情報は、試料表面からどの程度の深さのものであるかがあいまいであるという問題もある。さらに、この方法では、自由水であるか結合水であるかという水の状態に関する情報を得ることもできない。

【0004】これに対し、試料表層の水分測定方法としては、試料表層の誘電率を測定し、そこに存在する水の誘電緩和を測定する方法が提案されている。誘電緩和の測定方法としては、周波数領域測定法と時間領域反射法（以下、TDR法(Time Domain Reflectometry method)と略する）とがあるが、近年、後者の測定技術及びその応用の研究が積極的に進められている。

【0005】このTDR法は、試料に特定波形の励起信号（例えば、ステップパルス）を印加してその反射波を観測し、反射波の各周波数成分の位相と強度の変化から試料の複素誘電率を求め、それに基づいて試料の物性を知る方法である。例えば、特開平2-110357号公報には、TDR法により生体の水分測定を行った例が記載されている（同公報第4頁上右欄10行～第7頁下右欄17行）。この方法によれば、試料中の水分含量を非破壊的にかつ定量的に測定することができ、また、自由水であるか結合水であるかという水の状態に関する情報も得ることができるので好ましい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のTDR法による水分測定では、単に試料表面からある深さまでの試料表層の平均的な水分含量がわかるにすぎず、試料の深さ方向の水の濃度分布を知ることはできない。そのため、試料の性質や状態の分析、あるいは試料に適用した薬品、化粧品等の評価を詳細に行うことができないという問題があった。

【0007】なお、試料の深さ方向の濃度分布を求める方法としては、試料の表層を所定の深さごとに剥離しながら測定するテープストリッピング法が知られている。しかしながら、このような方法は試料の破壊を伴うものであり、特に皮膚を試料とする場合には、被試験者の苦痛を伴うという問題を有している。また、深さ方向の濃度分布を十分な精度で求めることができないという問題もある。

【0008】本発明は以上のような従来技術の課題を解決しようとするものであり、誘電率を測定し、TDR法等の誘電緩和測定にしたがって試料の水分測定を非破壊的かつ定量的に行う場合に、試料の深さ方向の水の濃度分布が得られるようにすることを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、電気長 γd の開放型電極を用いて試料の誘電率を測定することにより、試料表面から深さ γd の範囲の平均的な水分含量を測定できることを見出し、さらに、試料の同一部位に対し電気長が異なる複数の開放型電極を用いて誘電率を測定した場合、各電極の電気長と誘電率の測定値との間には一定の関係式が成立し、それに基づいて試料の深さ方向の水の濃度分布を求められることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】即ち、本発明は、電気長の異なる複数の開放型電極を用いて試料の誘電率を測定する手段、得られた誘電率の測定値と電極の電気長との関係に基づき、試料の深さ方向の水の濃度分布を求める手段を備えた水の濃度分布測定装置を提供する。

【0011】以下、本発明を図面に基づいて詳細に説明する。なお、各図中、同一符号は同一又は同等の構成要素を表している。

【0012】本発明において、開放型電極とは、例えば図2に示した電極A又は電極Bのように、芯線状の内部電極と、その周囲に絶縁体を介して同軸状に配された外部電極からなり、内部電極の先端面と外部電極の先端面とが測定試料に接する面を構成する電極をいう。

【0013】また、電極の電気長とは、同軸ケーブル等の伝送路の一端に複素誘電率 $\epsilon^*(\omega)$ の負荷を設け、他端から角振動数 ω の電磁波 $V(\omega)$ を印加した場合の当該電磁波 $V(\omega)$ と、その反射波 $R(\omega)$ と、負荷の複素誘電率 $\epsilon^*(\omega)$ との関係式である次式(2)において、パラメータ γd として含まれるものである。

【0014】

【数2】

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{c}{j\omega \cdot \gamma d} \cdot \frac{V(\omega) - R(\omega)}{V(\omega) + R(\omega)} \cdot Z \cot Z \quad (2)$$

(式中、c = 光速速度

j = 虚数単位

γd = 電気長

$$Z = \omega d \sqrt{\epsilon^*(\omega)} / c$$

d = 伝送路の幾何学長である。)

この電気長 γd は、複素誘電率 $\epsilon^*(\omega)$ が知られている公知の標準試料の反射波を測定することにより求めることができる。

【0015】また、電気長は、電極の形状と大きさによって定まる電極固有の物理量であり、測定方法には依存しない。したがって、周波数領域測定法あるいは時間領域反射法 (TDR法) のいずれの誘電緩和の測定方法においても、電極の電気長は一定である。

【0016】本発明は、まず、このような電極の電気長 γd と、この電極を用いて試料の誘電率を測定した場合の測定深さとは密接な関係があり、電気長 γd の電極を用いた場合の誘電率の測定値は、試料表面から深さ略 γd の範囲の平均的な誘電率となり、したがって、電気長 γd の電極を使用することにより試料表面から深さ略 γd の範囲の平均的な水分含量を測定できるという知見に基づいている。例えば、後述する実施例1に示したように、表層と下層の2層からなり、表層の厚みが、測定に使用する電極の電気長と等しい試料について誘電緩和を測定する場合、その電極で得られる全情報の63% ($1 - e^{-1}$) が表層からの情報である。

【0017】また、本発明は、上記の知見を前提とした上で、試料の同一部位に対し電気長が異なる複数の開放型電極を用いて誘電率を測定し、それにより得られる電気長と誘電率の測定値との関係から試料の深さ方向の水の濃度分布を求められるという知見に基づいている。以下、この点について詳細に説明する。

【0018】電気長 γd の電極を用いた場合に測定される誘電率の値が試料表面から深さ略 γd の範囲の平均的

な値となる場合に、試料の各深さでの誘電率がどのように平均化されて実際の測定値が得られるかについて何等かの関係式を定式化することができれば、電気長の異なる複数の電極を用いて試料の誘電率を測定した場合の電気長の値と誘電率の測定値とから水の濃度分布を求めることができる。そこでこの定式化を試みた。

【0019】この場合、まず、図1(a)に示したように、芯線状の内部電極1aとその内部電極1aと同軸状に配された外部電極1bとからなる一般的な開放型電極1を試料Sに当接させ、誘電率を測定する場合の測定モデル系を想定した。同図に示したように、このモデル系では、電極1の先端から出る電気力線としては、試料Sの表面を通るものから、深部を通るものまで存在すると考えられる。また、このモデル系は、電極1の先端に、試料Sの水分含量に応じた容量のコンデンサー c_1 、 c_2 、 c_3 、…、 c_i が接続していると考えことができ、等価回路的には、電気力線の通る深さごとに異なる容量のコンデンサーが並列に接続していると考えることができる。

【0020】そこで、試料Sを深さ方向zに種々の厚さで切り取り、同図(b)に示したように、それぞれを平板コンデンサーとし、それらを並列に接続した回路を等価回路モデルとして想定し、この合成容量を検討した。

【0021】図1(b)において、各コンデンサーの容量 C_i は、 c_1 、 c_2 、 c_3 、…、 c_i のコンデンサーを直列に接続した場合の容量に相当し、

【0022】

【数3】

$$1/C_i = (1/c_1) + (1/c_2) + (1/c_3) + \dots + (1/c_i)$$

で表される。コンデンサーの容量は、試料の誘電率に比例するため、上記の式は、誘電率についても表すことができる。即ち、誘電率が深さ方向に連続的に変化する場合、深さxまでの平均的誘電率 $\epsilon_{av}(x)$ は次のように表される。

【0023】

【数4】

$$\epsilon_{av}(x) = \frac{x}{\int_0^x dz / \epsilon(z)}$$

本発明者は、このモデル系に属する種々の実験系で誘電率を測定することにより、誘電率 $\epsilon_{av}(x)$ は、 $\exp(-x/\gamma d)$ の重みをもって平均化されることを見出した。そこで、このモデル系の誘電率の測定値は $\epsilon_{obs}(\gamma d)$ は次式(1)で表されたと考えた。

【0024】

【数5】

$$\varepsilon_{\text{obs}}(\gamma d) = \frac{1}{\gamma d} \int_0^{\infty} \frac{x}{\int_0^x dz / \varepsilon(z)} \exp(-x/\gamma d) dx \quad (1)$$

ここで、 $\varepsilon_{\text{obs}}(\gamma d)$ は、電気長 γd の電極を用いて測定される誘電率の測定値を表し、 $\varepsilon(z)$ は表面から z の深さにおける誘電率を表す。また、この式における誘電率は、誘電率測定における水の緩和時間よりも十分に速い領域での誘電率 ε_{∞} と水の緩和強度 $\Delta \varepsilon$ との和を意味し、この水の緩和強度 $\Delta \varepsilon$ は、試料の含水量に比例する。

$$\varepsilon_{\text{obs}}(\gamma d) = \varepsilon(\text{一定}) \quad (3)$$

が導出され、この場合の測定値 $\varepsilon_{\text{obs}}(\gamma d)$ は、使用する電極によらず一定となることが検証できる。さらに、水（表層）—テフロン（登録商標）（以下、「テフロン」と略する）（下層）の2層系や、フィルム（上層）—水（表層）の2層系についても後述する実施例に示したように、実際に満足されることが検証できた。

【0027】したがって、本発明において電気長の異なる複数の電極を用いて試料の誘電率を測定し、それにより得られた誘電率の測定値と電極の電気長の値との関係から試料の深さ方向の濃度分布を求めるに際しては、上記式（1）の誘電率 $\varepsilon_{\text{obs}}(\gamma d)$ と電気長 γd との関係式を使用することができる。

【0028】より具体的には、誘電率の測定中、水の濃度分布が経時的に変化しない試料について、電気長の異なる複数の電極を用いて試料の同一部位の誘電率を測定

【0025】この式（1）が実際に成立することは、深さ方向に水の濃度分布が変化しない系については、容易に検証することができる。即ち、 $\varepsilon(x) = \varepsilon(\text{一定})$ の場合、式（1）から次式（3）

【0026】

【数6】

し、電気長の異なる電極ごとに誘電率の測定値 $\varepsilon_{\text{obs}}(\gamma d)$ を得る。そして次の方法 a 又は方法 b のいずれかにしたがって、試料の水の濃度分布として、深さ x における誘電率 $\varepsilon(x)$ を求める。

【0029】方法 a：水の濃度分布 $\varepsilon(x)$ に対して適当な関数を仮定し、さらにその関数のパラメータを適宜定め（例えば、水の濃度勾配、水の濃度が一定になる部位での濃度や深さ等）、これらパラメータを変化させながら式（1）により誘電率 $\varepsilon_{\text{obs}}(\gamma d)$ を計算し、その計算値と実際の測定値とが一致する場合の関数とパラメータを求める。

【0030】方法 b：式（1）の逆変換式である次式（4）

【0031】

【数7】

$$\varepsilon(x) = \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{x}{L^{-1}(\gamma d \cdot \varepsilon_{\text{obs}}(\gamma d))} \right) \right]^{-1} \quad (4)$$

（式中、 L^{-1} は、 $s = 1/\gamma d$ に対しての逆ラプラス変換を表す。）により水の濃度分布 $\varepsilon(x)$ を求める。

【0032】本発明の方法において、誘電率を測定するために使用する電極としては、開放型、即ち、芯線状の内部電極と、その周囲に絶縁体を介して同軸状に配された外部電極からなり、内部電極の先端面と外部電極の先端面とが測定試料に接する面を構成する電極である限り特に制限はない。この場合、内部電極の先端面形状についても特に制限はなく、例えば、円形、環状等とすることができる。

【0033】また、電気長が互いに異なる電極を得る方法としては、例えば、内部電極が試料に接触する電極先端面の面積を適宜変えればよく、また、内部電極と外部電極との先端面における間隔を適宜変えてもよい。例えば、内部電極の先端面を径 $10 \mu\text{m} \sim 270 \mu\text{m}$ の円形とし、内部電極と外部電極との間隔を $10 \mu\text{m} \sim 310 \mu\text{m}$ とすることにより、電気長 $100 \mu\text{m}$ 以下の電極

を、誘電率の測定時に電極と接続することとなる同軸ケーブルとのインピーダンスの整合性よく得ることができる。

【0034】また、このような電極を用いて誘電率を測定し、その際の誘電緩和を求める方法自体は、周波数領域測定法あるいは時間領域反射法（TDR法）のいずれによってもよく、それぞれ公知の方法によることができる。例えば、TDR法による測定自体は、特開平2-110357号公報等に記載されている公知の方法によることができる。

【0035】本発明の方法が測定対象とすることができる試料については特に制限はない。例えば、皮膚、食品等のように、試料表面からの深さにより水の濃度分布が変化しているものを広く測定対象とすることができる。

【0036】また、試料中に含有される水の状態についても特に制限はない。自由水についても結合水についても濃度分布を測定することができる。例えば、後述する

実施例3に示した水は、緩和時間が10 p s e c程度であるが、さらに運動性の低い水に対しても本発明の方法を適用することができる。また、自由水と結合水の2つの状態の水を含有する試料では、2つの周波数における誘電率に対して本発明の方法を適用することにより、それぞれの水の深さ方向の濃度分布を得ることができる。

【0037】

【作用】本発明によれば、電気長の異なる複数の電極を用いて試料の誘電率を測定することにより得られる誘電率の測定値と電極の電気長との関係から、試料の深さ方向の水の濃度分布を求めることが可能となる。したがって、試料の性質や状態の分析、あるいは試料に適用した薬品、化粧品等の評価を詳細に行うことが可能となる。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0039】実施例1

(i) 電極の作製

まず、電極として、図2に示したように、先端部が内部電極1 a、絶縁材1 c及び外部電極1 bからなり、電極形状が同図に示したA又はBの4つの電極E1、E2、

E3、E4を作製した。また、内部電極1 aの先端面の半径L、内部電極1 aの先端面の面積S1、内部電極1 aと絶縁材1 cとを合わせた先端面の面積S2、及び外部電極の先端面の内径Dは、それぞれ表1に示した値とした。電極素材は、内部電極1 a、外部電極1 b共に銅とし、絶縁材1 cとしては内部電極1 aと外部電極1 bとの間にテフロンを充填した。

【0040】(ii) 電極の電気長の測定

これらの電極の電気長を次のようにして測定した。即ち、誘電スペクトルが既に知られているアセトンを標準試料とし、電極の先端をアセトンに浸し、励起信号としてステップパルスを用いてTDR法で反射波を測定した。そして、励起信号と測定された反射波とを用い、電気長 γd をパラメータとして、式(2)から誘電スペクトルを算出した。この場合、電気長 γd の値を変えながら誘電スペクトルを算出し、その算出した誘電スペクトルの値がアセトンの既知の誘電スペクトルと最も一致した場合の電気長 γd を当該電極の電気長 γd とした。この結果を表1に示した。

【0041】

【表1】

電極	形状	内部電極	外部電極	内部電極	内部電極	γd	do
		半径L (μm)	内径D (μm)	面積S1 (μm^2)	面積S2 (μm^2)		
E1	B	51	334	8.2×10^3	8.8×10^4	40	36
E2	A	455	3020	6.5×10^5	7.2×10^6	290	340
E3	A	255	1670	2.0×10^5	2.2×10^6	170	180
E4	A	160	1050	8.0×10^4	8.7×10^5	115	130

(iii) 電極の電気長と誘電率の測定値との関係

次いで、これら電極を用いてTDR法により水分測定を行う場合の電極の電気長と誘電率の測定深さとの関係を調べ、電気長 γd の電極を用いた場合の誘電率の測定値は、試料表面から深さ略 γd の範囲の平均的な誘電率となることを検証するために、水(表層)ーテフロン(下層)の2層からなる試料に対して表層である水の厚みを種々変えて100MHzにおける誘電率を次のように測定した。

【0042】即ち、図3に示したように、ガラス板11にテフロンテープ(テフロンの誘電率2)12を貼ったものを、水浴(水の誘電率78)13に入れ、そのテフロンテープ12に対向するように浴中に電極10をセットした。また、この水浴13はZステージ14に載置し、Zステージ14には膜厚計15を取り付けた。そして、Zステージ14を上下させることにより、電極10とテフロンテープ12との距離xを変化させ、そのときの誘電率を測定した。この場合、誘電率の測定方法とし

ては、ステップパルスを励起信号とするTDR法を用いた。

【0043】こうして得られた誘電率を図4に示した。なお、同図の誘電率変化率は、テフロンの誘電率を0、水の誘電率を100と規格化した値を示している。また、同図において下段の図は上段の図の膜厚計の読み100~400 μm の範囲の拡大図である。さらに、図5に、 $-\ln(1 - \text{誘電率変化率})$ と膜厚計の読みとの関係を示した。なお、図4、図5において膜厚計の読み

(即ち、電極10とテフロンテープ12との距離x)が負の値の領域は、電極10がテフロンテープ12に接触したまま上方に移動していることを表している。

【0044】このような誘電率の測定においては、電極10がテフロンテープ12に接している場合には、電極10からの励起信号の滲み出しはテフロンテープ12のみに行われるので、図4に示されているように、観測される誘電率は一定値を示す。一方、電極10をテフロンテープ12から離していき、両者の距離xを大きくして

いくと、電極10からの励起信号の滲み出しは水とテフロンテープ12の双方に及ぶので、観測される誘電率は大きくなり、さらに距離 x を大きくしていくと次第に誘電率は水の規格化値100に近づく。

【0045】ここで、図5において、距離 x が正の領域において、プロットが直線関係を示していることから、測定される誘電率は距離 x に対して指数関数的に変化し

$$\epsilon_{\text{obs}} = \epsilon_1 - (\epsilon_1 - \epsilon_2) \exp(-x/d_0) \quad (5)$$

式中、 d_0 は、図5のプロットで x が正の領域における直線の傾きの逆数である。こうして求められる d_0 の値を表1に示した。表1から、この d_0 の値は、上述の γd と一致することがわかる。

$$\epsilon_{\text{obs}} = \epsilon_1 - (\epsilon_1 - \epsilon_2) \exp(-x/\gamma d) \quad (6)$$

したがって、表層(水)の厚さに等しい電気長の電極を用いて観測される誘電率 ϵ_{obs} には、表層(水)の情報が63%の重みを占めること、よって、電気長 γd の電極を用いた場合の誘電率の測定値は、試料表面から深さ γd の範囲の平均的な誘電率となることがわかる。

【0049】(iv)式(1)の検証
上記のように、水(表層、誘電率 ϵ_1)—テフロン(下

$$\frac{x}{\int_0^x d z / \epsilon(z)} = \epsilon_1 \quad (x < x_0) \\ \approx \epsilon_2 \quad (x > x_0) \quad (7)$$

と近似することができる。式中、 x_0 は表層の水の厚みである。この式(7)を前述の式(1)に代入すると次式(8)

$$\epsilon_{\text{obs}}(\gamma d) \approx \epsilon_1 - (\epsilon_1 - \epsilon_2) \exp(-x_0/\gamma d) \quad (8)$$

が得られる。この式(8)は実験的に得られた前述の式(6)と一致する。したがって、この系において、電極の電気長 γd と誘電率の測定値 ϵ_{obs} と深さ z における誘電率 $\epsilon(z)$ との間に式(1)が成立することが検証できた。

【0052】実施例2(フィルム(表層)—水(下層)の2層系における式(1)の検証)

まず、電極として、電気長 γd が $20\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $115\mu\text{m}$ 、 $170\mu\text{m}$ 、 $290\mu\text{m}$ の5種を用意した。

【0053】一方、図6に示すように、水浴13の上端まで水(誘電率=78)を満たし、その上に厚さ $10\mu\text{m}$ のポリ塩化ビニリデンフィルム(誘電率=2.4)16を張り、そのフィルム16に電極10を接触させ、実施例1と同様に励起信号としてステップパルスを用いてTDR法により反射波を測定し、誘電率を測定した。この測定を5種の電極について繰り返した。

【0054】この結果を図7にプロットした。また、式(1)の数値積分を直接行うことにより誘電率を求め

ていることがわかる。即ち、表層(水)の誘電率を ϵ_1 、下層(テフロン)の誘電率を ϵ_2 、観測される誘電率を ϵ_{obs} とすると、観測される誘電率 ϵ_{obs} は、次式(5)で表されることがわかる。

【0046】

【数8】

【0047】そこで、式(5)は次式(6)と表せることがわかる。

【0048】

【数9】

層、誘電率 ϵ_2)の2層からなる試料は、式(6)のように表されることがわかったが、これとは別に、この系について前述のような合成コンデンサの等価回路を考えた場合(図1参照)、水の誘電率 ϵ_1 はテフロンの誘電率 ϵ_2 に比して十分に大きいため、

【0050】

【数10】

【0051】

【数11】

た。この結果を図7に実線で示した。図7から、誘電率の実測値と式(1)による誘電率の値とはよく一致している。したがって、このフィルム—水の2層系においても式(1)が成立することが検証できた。

【0055】実施例3(皮膚の水の濃度分布の解析)

電極として、実施例2と同様に、電気長 γd が $20\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $115\mu\text{m}$ 、 $170\mu\text{m}$ 、 $290\mu\text{m}$ の5種を用意した。そして、人の前腕内側の健常な皮膚の所定箇所を測定対象とし、電極を取り替えながら、TDR法により水の緩和強度を測定した。この測定を5種の電極について繰り返した。

【0056】得られた緩和強度から次の(a)、(b)の2通りの方法により水の濃度分布を求めた。

【0057】(a)水の濃度分布を仮定して式(1)から求める方法

皮膚の水の濃度分布として、濃度が表面で0であり、ある深さまで直線的に増加し、さらに深いところでは一定であるというモデルを仮定し、 $\epsilon_{\infty}=3$ とした。そして、このようなモデルにおいて、表面から水の濃度が一

定となる深さまでの範囲における水の濃度勾配、深部における水の濃度をパラメータとして、式(1)の数値積分を行い、フィッティングによりパラメータを求め、水の濃度分布を得た。この場合、水の緩和強度 $\Delta \epsilon(x)$ と水の緩和時間よりも高周波側の誘電率 $\epsilon_{\infty}=3$ との和が誘電率 $\epsilon(x)$ となる。そこで、得られた誘電率から $\epsilon_{\infty}=3$ を引くことにより、水の緩和強度を求めた。

【0058】このようにして得られた濃度分布(水の緩和強度 $\Delta \epsilon(x)$ VS. 深さ x)を、図8に破線で示し、この濃度分布の場合に式(1)により求まる水の緩和強度を図8に実線で示した。また、水の緩和強度の実測値を電気長に対して図8にプロットした。図8から、式(1)により求まる水の緩和強度と水の緩和強度の実測

値とがよく一致していることから、皮膚が図8に破線で示した濃度分布を有していることがわかる。

【0059】なお、図8には水の濃度分布を水の緩和強度で表したが、水の緩和強度を水100%の緩和強度である73で割ることにより水の濃度を得ることができる。

【0060】(b)式(1)の逆変換による方法
少数の測定点から直接逆変換を行うことは難しいため、 $\epsilon_{\text{obs}}(\gamma d)$ の関数形を測定データから推定し、その関数に対して行った。即ち、まず、誘電率の実測値をフィッティングさせることができる関数として、次式(9)

【0061】

【数12】

$$\epsilon_{\text{obs}}(\gamma d) = a_0 - \frac{a_1}{a_2 + \gamma d} + a_3 \cdot \gamma d \quad (9)$$

(式中、 a_0 、 a_1 、 a_2 、 a_3 はパラメータ)を想定した。この式(9)の逆ラプラス変換は次式(10)となる。

【0062】

【数13】

$$L^{-1}(\gamma d \cdot \epsilon_{\text{obs}}(\gamma d)) = a_0 - \frac{a_1}{a_2} \cdot \exp\left(-\frac{x}{a_2}\right) + a_3 \cdot x \quad (10)$$

そこで、まず誘電率の実測値と合うように、上記式(9)の各パラメータ a_0 、 a_1 、 a_2 、 a_3 を定め、これにより式(10)を求めた。次に、これを式(4)に代入し、得られた濃度分布を、上記(a)と同様に、深さ x と水の緩和強度 $\Delta \epsilon(x)$ との関係として図9に破線で示し、式(9)の関係を図9に実線で示した。また、水の緩和強度の実測値を図9にプロットした。

【0063】以上の(a)、(b)のいずれの方法によっても、皮膚の表面は乾燥しており、皮膚表層から深さ70 μm 程度までは水の濃度は単調に増加し、それよりも深いところでは、約70重量%であることがわかった。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、TDR法等の誘電緩和測定にしたがって試料の水分測定を非破壊的かつ定量的に行う場合に、試料の深さ方向の水の濃度分布を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の測定系での電極の等価回路の説明図である。

【図2】実施例で用いた電極の断面図である。

【図3】水-テフロン2層系を試料とする場合の電極の電気長と誘電率との関係を調べる方法の説明図である。

【図4】膜厚計の読みと誘電率変化率との関係図であ

る。

【図5】膜厚計の読みと誘電率変化率との関係図である。

【図6】フィルム-水の2層系を試料とする場合の電極の電気長と測定される誘電率との関係を調べる方法の説明図である。

【図7】フィルム-水の2層系を試料とした場合の電極の電気長と測定される誘電率との関係図である。

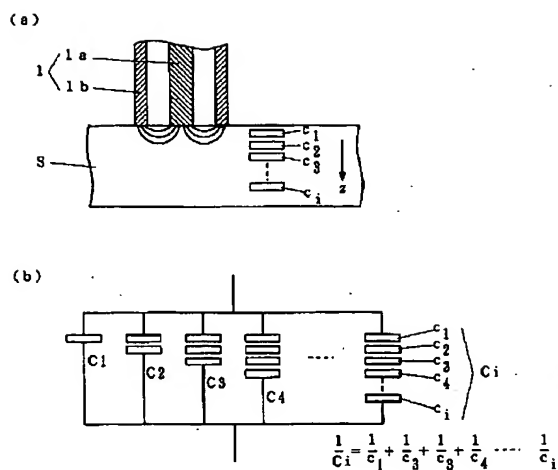
【図8】皮膚を試料とした場合の試料の深さと緩和強度との関係図である。

【図9】皮膚を試料とした場合の試料の深さと緩和強度との関係図である。

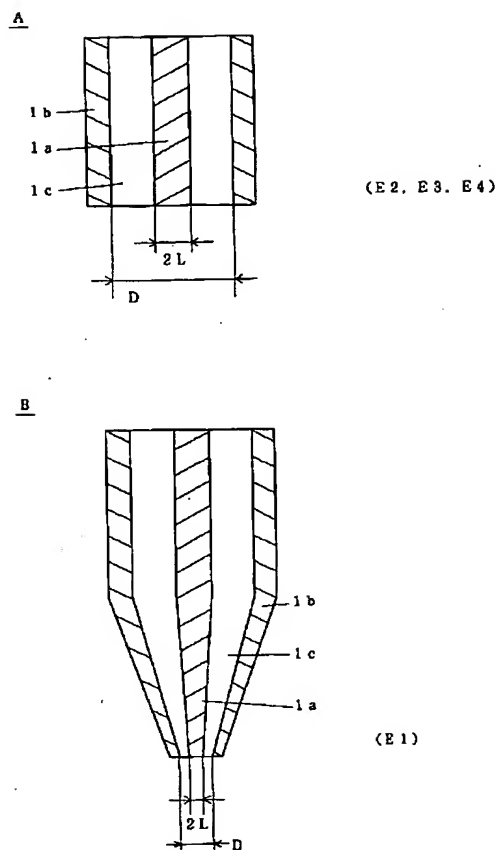
【符号の説明】

1	電極
1 a	内部電極
1 b	外部電極
1 c	絶縁材
1 0	電極
1 1	ガラス板
1 2	テフロンテープ
1 3	水浴
1 4	Zステージ
1 5	膜厚計
1 6	フィルム

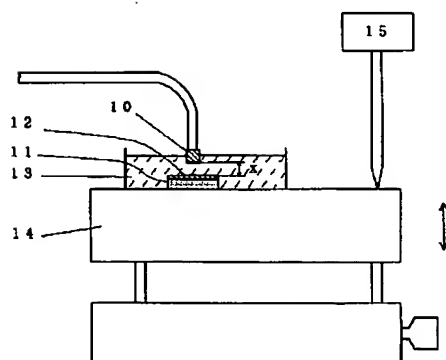
【図1】



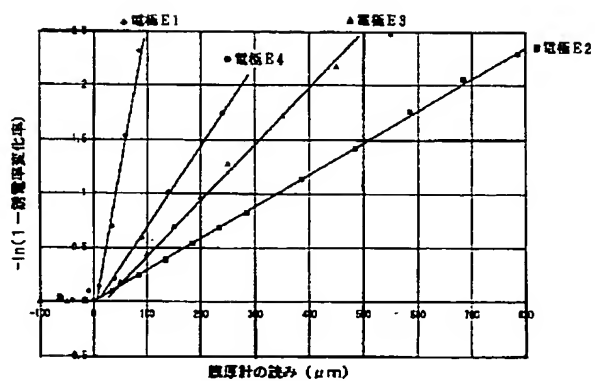
【図2】



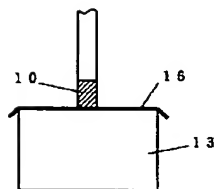
【図3】



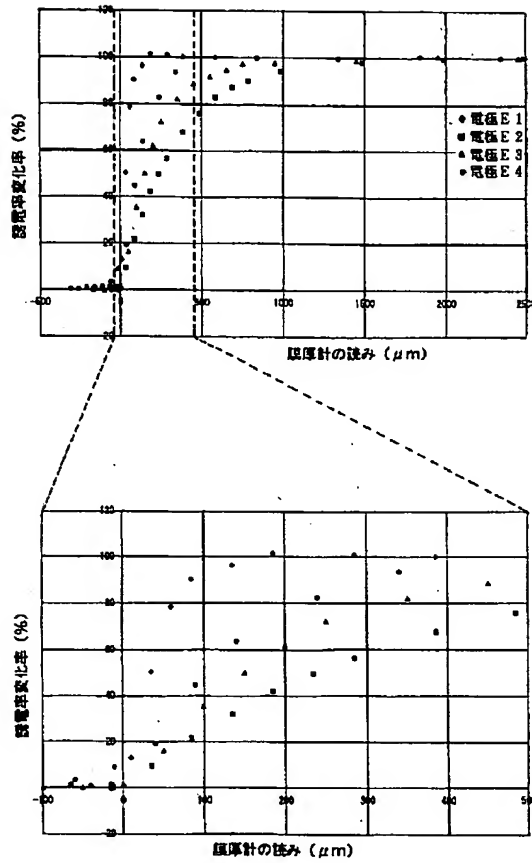
【図5】



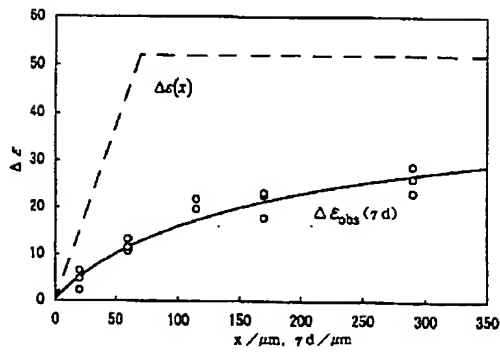
【図6】



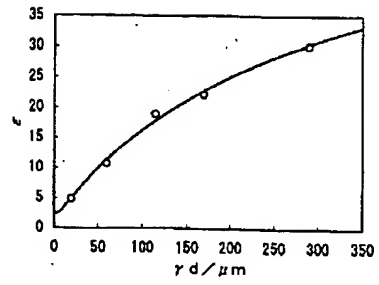
【図4】



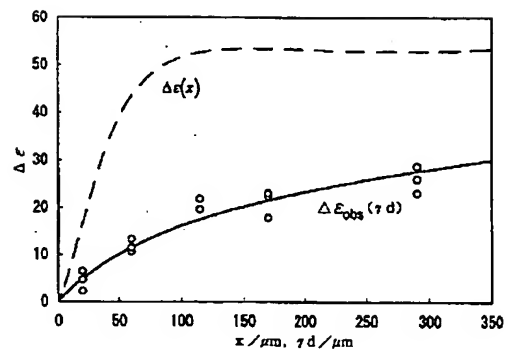
【図8】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平2-110357 (J P, A)
特開 平8-159990 (J P, A)
国際公開94/29735 (WO, A1)

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)
G01N 22/00 - 22/04
A61B 5/00 - 5/05
JICSTファイル(JOIS)